



Characterization of Lignin in Pulps Obtained from Oil Palm Empty Fruit Bunch by Pyrolysis-Gas Chromatography-Mass Spectrometry

著者	H'NG Yin Ying
発行年	2016
その他のタイトル	熱分解ガスクロマトグラフィー・マススペクトロメトリーによるアブラヤシ空果房パルプのリグニン構造解析
学位授与大学	筑波大学 (University of Tsukuba)
学位授与年度	2016
報告番号	12102甲第7965号
URL	http://hdl.handle.net/2241/00147581

氏名	方 盈盈
学位の種類	博 士（生物資源工学）
学位記番号	博 甲 第 7965 号
学位授与年月日	平成 28年 12月 31日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	生命環境科学研究科
学位論文題目	Characterization of Lignin in Pulps Obtained from Oil Palm Empty Fruit Bunch by Pyrolysis-Gas Chromatography-Mass Spectrometry (熱分解ガスクロマトグラフィー・マススペクトロメトリーによるアブラヤシ空果房パルプのリグニン構造解析)
主査	筑波大学准教授 博士（農学） 中川 明子
副査	筑波大学教授 農学 博士 大井 洋
副査	筑波大学准教授 工学 博士 梶山 幹夫
副査	筑波大学教授 博士（農学） 江前 敏晴

論 文 の 要 旨

著者は、初めに研究の背景として、木材の代替資源として非木材リグノセルロースの利活用を進めることの重要性を指摘している。研究の対象としてアブラヤシ (*Elaeis guineensis*) の空果房 (EFB) を取り上げた。EFB はヤシ油産業の副産物として豊富に存在し、利用可能である。著者は EFB から製紙用原料の化学パルプを製造することについて検討した既往の研究を調べ、化学パルプの残留リグニンの構造研究に着目している。化学パルプ製造（蒸解）の目的は、セルロースとヘミセルロースの分解を最小に抑えつつ、化学的処理により木材などの植物組織から単繊維を取り出し、パルプにすることである。これまでに、EFB から水酸化ナトリウムのみを使用するアルカリ蒸解（ソーダ蒸解）によって、他の化学蒸解と比較して結束繊維が少ない良い品質の製紙用パルプが得られることが示されている。しかし、蒸解の選択性と効率を改善し、また蒸解後のパルプ漂白特性を改善するために、化学パルプに残留するリグニンの構造的特徴を解明することが重要である。

著者は、EFB 化学パルプ残留リグニンの構造解析については既往の知見が全くなく、本研究目的の一つとして、その構造解析を挙げている。一方、近年、EFB などのリグノセルロース材料からセルロース誘導体、セルロースナノファイバーおよび化学物質を製造するバイオリファイナリーが推奨されている。前加水分解ソーダ・アントラキノン (AQ) 蒸解は、環境に適したバイオリファイナリー法である。著者は、前加水分解が EFB パルプ残留リグニン構造に及ぼす影響を解明することが重要であると考えて、残留リグニンを分離する方法として広く採用されてきた酵素処理法を採用した。しかしこの方法には、分離処理に用いる酵素が残留リグニンに吸着して除去することが難しいという問題点が知られていた。一方、リグノセルロースから酵素加水分解法によってバイオエタノール原料のグルコースを製造する際には、酵素の効果は材料に残留するリグニンの量と特性に依存していることがわかっている。したがって、著者は本研究で、EFB をバイオエタノール生産に用いるときに、残留リグニンへの酵素吸着について理解を深めることが重要であると考え、分離された残留リグニンに吸着した酵素の量を定量する新しい方法を開発することを目的に挙げている。

さらに著者は、EFB から板紙と中密度繊維板（MDF）を製造する研究に着目した。混合広葉樹材の代替として EFB を用い、サーモメカニカルパルプ（TMP）を製造し、工業的に段ボール用板紙と MDF の原料に使用することが可能である。TMP 化法では、リグニンを軟化するために解繊工程に加圧蒸気が注入される。解繊処理の主な目的は、機械的な力によって細胞壁から中間層を除去して単繊維化し、単繊維をフィブリル化することである。TMP の長繊維と微細繊維の量比と性状は、最終製品である板紙と MDF の特性に影響を及ぼすことが知られている。そこで著者は、本研究の第二の目的として、TMP 中の長繊維と微細繊維部分のリグニンの性状の差異を調べることを挙げている。

本研究の第二章では、EFB から実験用加圧 TMP レファイナーで調製された TMP について、目開き 850 μm 、355 μm および 180 μm で篩分けし、各分画についてニトロベンゼン酸化（NBO）法と熱分解ガスクロマトグラフィー・マススペクトロメトリー（Py-GC/MS）で分析し、リグニン構造の差異を調べた。NBO 法はリグニンのシリンギル核とグアイアシル核の比（S/G 比）を定量する定法として知られているが、試料調製で化学薬品を使用し、時間のかかる方法である。一方、Py-GC/MS はより迅速、安全、経済的な代替分析法である。TMP の各画分の Py-GC/MS では 8 種のリグニン由来熱分解物（Guaiacol, 4-Methylguaiacol, 4-Vinylguaiacol, Syringol, 4-Methysyringol, *trans*-Isoeugenol, 4-Vinylsyringol, 4-*trans*-Propenylsyringol）が定量された。各画分の試料重量に対する熱分解物収率（2.63-2.73%）は EFB 原料のそれ（3.46%）よりも低かった。このことは、サーモメカニカルパルプ化プロセスでリグニン構造が少し変化したことを示している。一方、長繊維を含む画分と微細繊維を含む画分では明確な差が認められなかった。

本研究の第三章では、セルラーゼ粗酵素によりパルプからリグニンを分離するために酵素処理が用いられた。この方法は高い収率で残留リグニンを与えるが、純度が低く、残渣には混合した酵素の一部が残っている。著者は、新しい方法として Py-GC/MS による方法を提案し、残留リグニンの酵素と他の成分を定量した。EFB 酵素処理分離リグニンの Py-GC/MS では 8 種のリグニン由来熱分解物（Guaiacol, 4-Methylguaiacol, 4-Vinylguaiacol, Syringol, 4-Methysyringol, *trans*-Isoeugenol, 4-Vinylsyringol, 4-*trans*-Propenylsyringol）、2 種の酵素由来熱分解物（Indole, Methylindole）、およびパルミチン酸のピークが検出され、含有量はリグニン（19-44%）、酵素（12-44%）、およびパルミチン酸（0.11-0.28%）であることが示された。PH ソーダ・AQ パルプのリグニン S/G 比（0.86-0.98）はソーダ・AQ パルプのそれ（0.76-0.97）よりも大きかった。また分離した残渣には炭水化物と酵素が相当量含まれていた。

以上を総括すると、著者は本研究で、EFB 材料と代表的機械パルプである TMP に含まれるリグニンの定量と構造解析を Py-GC/MS 法で詳細に行い、さらに EFB 化学パルプに残留するリグニンの定量と構造解析を可能とする新しい方法を示した。

審 査 の 要 旨

本論文は、ヤシ油産業の主要廃棄物であるアブラヤシ空果房の利用方法として、パルプとバイオエタノールを製造する方法に着目し、その利用を促進するための基礎的知見を得るために、パルプに残留するリグニンを定量し、その構造を解析する熱分解ガスクロマトグラフィー・マススペクトロメトリーによる方法を提案している。新規で有用な知見と信頼性のある方法が示されており、得られた知見は廃棄物利用の拡大に貢献するものと期待できる。

平成28年11月9日、学位論文審査委員会において、審査委員全員出席のもとに論文の審査及び最終試験を行い、本論文について著者に説明を求め、関連事項について質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって合格と判定された。

よって、著者は博士（生物資源工学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものとして認める。